

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

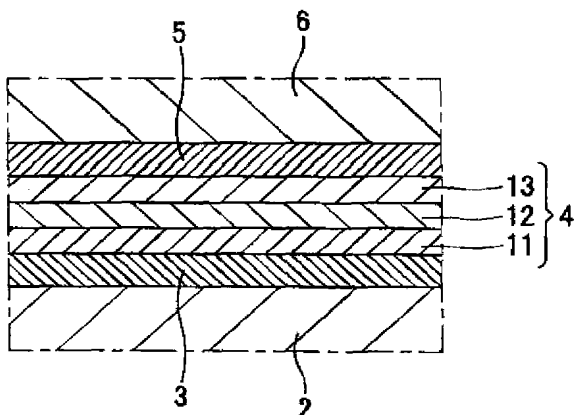
(10) 国際公開番号
WO 2005/078003 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 61/02, 85/00, (74) 代理人: 小池 晃, 外(KOIKE, Akira et al.); 〒1000111
C09K 11/06, H05B 33/14 東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 7 号 大和生命ビル 11 階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002082
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 10 日 (10.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-034945 2004 年 2 月 12 日 (12.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニーケミカル株式会社 (SONY CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎 1 丁目 1 番 2 号 ゲートシティ大崎 イーストタワー 8 階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須永 友康 (SUNAGA, Tomoyasu) [JP/JP]; 〒3228501 栃木県鹿沼市さつき町 1 8 ソニーケミカル株式会社 鹿沼事業所 第 1 工場内 Tochigi (JP). 石井 淳一 (ISHII, Junichi) [JP/JP]; 〒3228501 栃木県鹿沼市さつき町 1 8 ソニーケミカル株式会社 鹿沼事業所 第 1 工場内 Tochigi (JP). 出口 真吾 (DEGUCHI, Shingo) [JP/JP]; 〒3228501 栃木県鹿沼市さつき町 1 8 ソニーケミカル株式会社 鹿沼事業所 第 1 工場内 Tochigi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT POLYMER AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: 電気変換発光ポリマー及び有機エレクトロルミネッセンス素子

1



(57) Abstract: Disclosed is an electroluminescent polymer which emits light when an electric field is applied thereto. Chlorine (Cl) and the total of metal elements (ΣM) contained in the polymer satisfy the following relation (1). $\Sigma M < Cl$ (1) (In this connection, ΣM is the total of one or more kinds of metal elements selected from alkali metal elements, alkaline earth metal elements, third row elements of the periodic table not exhibiting anionic properties, fourth row elements of the periodic table not exhibiting anionic properties, and fifth row elements of the periodic table not exhibiting anionic properties.)

(57) 要約: 本発明は、電場が加えられることで発光する電気変換発光ポリマーであり、ポリマー中に含有される塩素 (Cl) 及び金属元素の総和 (ΣM) が下記の式 1 の関係を満たしている。 $\Sigma M < Cl$ (1) (但し、 ΣM は、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、アニオン性を示さない第 3 周期元素、アニオン性を示さない第 4 周期元素、アニオン性を示さない第 5 周期元素のうちの何れか一種又は複数種からなる金属元素の総和である。)

明 細 書

電気変換発光ポリマー及び有機エレクトロルミネッセンス素子 技術分野

[0001] 本発明は、電場が加えられて励起することで発光する電気変換発光ポリマー、及びこの電気変換発光ポリマーを発光層に含有し、表示素子や発光素子として利用される有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

本出願は、日本国において2004年2月12日に出願された日本特許出願番号2004-034945を基礎として優先権を主張するものであり、この出願は参照することにより、本出願に援用される。

背景技術

[0002] 従来、例えばアントラセン等といった蛍光性化合物は、電場が加えられて励起すると発光することは広く知られている。このような蛍光性化合物の特性を利用した表示素子や発光素子としてエレクトロルミネッセンス素子(以下、EL素子と記す。)がある。このEL素子は、電場が加えられると発光する自己発光性であり視認性の高い表示素子、発光素子となることから、様々な種類のものが研究、開発されている。具体的には、蛍光性材料に無機材料を用いた無機EL素子や、有機材料を用いた有機EL素子がある。

そのうち、有機EL素子は、外部から電子とホール(正孔)とを注入し、これらが有機蛍光性材料を含有する発光層で再結合するときの再結合エネルギーで有機蛍光性材料が励起され、発光するものである。この有機EL素子は、無機EL素子に比べて低電圧で駆動できる等といった利点を有している。

ところで、発光層に含有される有機蛍光性材料としては、様々な分子構造を有するEL素子用ポリマーが開発され、様々な種類のEL素子用ポリマーが提案されている。この種のEL素子用ポリマーとして、特表2001-527102号公報、特開2003-212977号公報に記載されたものがある。

このようなEL素子用ポリマーでは、ポリマーを合成する過程で例えば無機元素等からなる不純物、具体的にはナトリウム、ニッケル、パラジウム等の金属元素や、塩素

等といった不純物が混入することがある。

そして、金属元素等の不純物は、有機EL素子の発光層に用いられるEL素子用ポリマーに混入すると、例えば発光層で金属イオンの状態になって消光させるように作用して発光効率を低下させたり、ポリマーと反応してポリマー自体を劣化させ、有機EL素子の寿命を短くしたり、さらには発光色を変化させたりするといった不具合の原因になる虞がある。

上述した特許文献に記載された技術では、EL素子用ポリマーを有機EL素子の発光層に用いたときに、EL素子用ポリマーに混入して不具合を起こす不純物の種類や、混入した不純物により起きる不具合については認識されていないし、報告もされていないのが現状である。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] 本発明の目的は、上述したような従来のEL素子用ポリマー及びこのEL素子用ポリマーを用いた有機EL素子が有する問題点を解消することができる新規な電気変換発光ポリマー及びこの電気変換発光ポリマーを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

本発明の他の目的は、発光効率の低下、寿命の悪化、発光色の変化が抑制された発光層が得られる電気変換発光ポリマー、及びこの電気変換発光ポリマーを含有する発光層を備える有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

上述した目的を達成するために、発明者らは、電場が加えられることで発光する電気変換発光ポリマーを合成する際に、合成に使用する材料や合成工程を選択することで、合成した電気変換発光ポリマー中に混入される塩素の量を少なく抑え、かつこの混入量が少なく抑制された塩素の量より電気変換発光ポリマー中で不具合を起こす金属元素の混入量を少なくすることによって発光効率の低下、素子寿命の悪化、発光色の変化が抑制された有機エレクトロルミネッセンス素子が得られることを見出した。

具体的に、本発明に係る電気変換発光ポリマーは、電場が加えられることで発光する電気変換発光ポリマーであって、ポリマー中に含有される塩素(Cl)及び金属元素

の総和 (ΣM) が下記の式1の関係を満たしている。

$$\Sigma M < Cl \cdots (1)$$

(但し、 ΣM は、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、アニオン性を示さない第3周期元素、アニオン性を示さない第4周期元素、アニオン性を示さない第5周期元素のうちの何れか一種又は複数種からなる金属元素の総和である。)

また、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板上に、第1の電極層と、電場が加えられることで発光する電気変換発光ポリマーを有する発光層と、第2の電極層とをこの順で備える有機エレクトロルミネッセンス素子であって、発光層の電気変換発光ポリマーに含有される塩素 (Cl) 及び金属元素の総和 (ΣM) が下記の式2の関係を満たしている。

$$\Sigma M < Cl \cdots (2)$$

(但し、 ΣM は、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、アニオン性を示さない第3周期元素、アニオン性を示さない第4周期元素、アニオン性を示さない第5周期元素のうちの何れか一種又は複数種からなる金属元素の総和である。)

本発明によれば、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層を形成するときに発光層を構成する電気変換発光ポリマーへの含有量を少なくすることが可能な塩素の量より、発光層で不具合を起こす虞のある金属元素、具体的にはニッケル、ナトリウム、パラジウムの含有量を少なくさせる。

これにより、本発明によれば、電気変換発光ポリマーに対し、発光層で不具合を起こす塩素及び金属元素の含有量を大幅に少なくできることから、不純物による不具合の発生が抑制された有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

本発明によれば、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層を構成する電気変換発光ポリマー中の含有量を少なく抑えることが可能な塩素より、発光層で不具合を起こす金属元素の電気変換発光ポリマー中の含有量を少なくさせることで、ポリマー中に含有される不純物の量を少なくできる。

これにより、本発明によれば、電気変換発光ポリマー中に含有される発光層で不具合を起こす不純物の量を大幅に少なくできることから、発光効率の低下、素子寿命の悪化、発光色の変化といった不具合が抑制された有機エレクトロルミネッセンス素子

を得ることができる。

本発明のさらに他の目的、本発明によって得られる利点は、以下において図面を参照して説明される実施に形態から一層明らかにされるであろう。

図面の簡単な説明

[0004] [図1]図1は、本発明が適用された有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0005] 以下、本発明に係る電気変換発光ポリマー及び有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子と記す。)について図面を参照しながら説明する。図1に示す有機EL素子1は、透明基板2と、この透明基板2上に形成された陽極となる第1の電極層3と、第1の電極層3上に形成された有機エレクトロルミネッセンス層(以下、有機EL層と記す。)4と、有機EL層4上に形成された陰極となる第2の電極層5と、第2の電極層5上に形成された保護層6とを備えている。

透明基板2は、例えば透光性と絶縁性を有する基板であれば如何なる基板も使用することができる。具体的には、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリエーテルサルフォン、ポリカーボネート、シクロオレフィンポリマー、ポリアリレート、ポリアミド、ポリメチルメタクリレート等のプラスチックフィルムやシート、ガラスや石英等といった無機基板等を用いることができる。この透明基板2には、必要に応じて、例えば無機薄膜等からなる透明バリア膜や透明バリアフィルムなどを積層しても良い。また、この透明基板2には、その主面上に、例えば光散乱効果のある層を形成しても良い。さらには、透明基板2をプラスチックで形成する場合、上述したプラスチック樹脂に光散乱粒子を含有させ、光散乱効果を持たせることもできる。

陽極となる第1の電極層3には、後述する有機EL層4に対して効率良く正孔(以下、ホールと記す。)を注入するために電極材料の真空準位からの仕事関数が大きく、かつ陽極側から後述する発光層12が発光した光を取り出すために透光性を有する材料を用いる。具体的には、例えばITO、 SnO_2 、 ZnO 等が挙げられ、特に生産性、制御性の観点からITO (Indium Tin Oxide)を好ましく用いることができる。

この第1の電極層3の形成方法としては、例えば抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、反応性蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等の乾式成膜法や、グラビア印刷法、スクリーン印刷法等の湿式成膜法等を用いることができる。

なお、予め透明基板2の主面に例えばコロナ放電処理、プラズマ処理、UVオゾン処理等の表面処理を施しておくことで、透明基板2と第1の電極層3との密着性を向上させることができる。

第1の電極層3は、 $10\mu\text{m}$ 以下の範囲にすることが好ましい。第1の電極層3の厚みが $10\mu\text{m}$ よりも厚い場合、後述する発光層12が発光した光の透過率が悪くなって実用に適さなくなる。

有機EL層4は、ホール輸送層11と、発光層12と、電子輸送層13とを備え、これら各層がこの順で陽極となる第1の電極層3上に積層形成されたものである。なお、第1の電極層3上に有機EL層4を積層形成する前に、第1の電極層3の表面洗浄や表面改質等を目的として、例えばコロナ放電処理、プラズマ処理、UVオゾン処理、レーザ照射処理等の表面処理を施すことが好ましい。

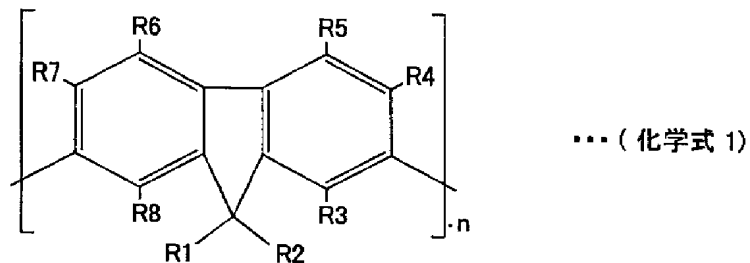
ホール輸送層11は、陽極である第1の電極層3から注入されたホールを発光層12まで輸送する。このホール輸送層11には、例えばベンジン、スチルルアミン、トリフェニルメタン、ポルフィリン、トリアゾール、イミダゾール、オキサジアゾール、ポリアリーラルカン、フェニレンジアミン、アリーラルアミン、オキサゾール、アントラセン、フルオレン、ヒドラゾン、スチルベン、又はこれらの誘導体、並びにポリシラン系化合物、ビニルカルバゾール系化合物、チオフェン系化合物、アニリン系化合物等の複素環式共役系のモノマ、オリゴマ、ポリマー等が挙げられ、これらのうちの一種又は複数種を混合して用いる。

具体的には、ナフチルフェニレンジアミン、ポルフィリン、金属テトラフェニルポルフィリン、金属ナフタロシアニン、4, 4', 4"-トリメチルトリフェニルアミン、4, 4', 4"-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラキス(p-トリル)p-フェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラフェニル4, 4'-ジアミノビフェニル、N-フェニルカルバゾール、4-ジ-p-トリルアミノスチルベン、ポリ(パラフェニレンビニレン)、ポリ(チオフェンビニレン)、ポリ(2, 2'-チエニルピロール)等が挙げら

れるが、これらに限定されるものではない。

発光層12では、電子とホールが結合して、そのエネルギーが光として放射される。そして、この発光層12には、電圧印加時に第1の電極層3側からホールを、後述する第2の電極層5側から電子を注入でき、注入された電荷、すなわちホール及び電子を移動させてホールと電子とが再結合する場を提供でき、かつそのエネルギーによる発光効率が高いといった特性を有する例えば低分子蛍光色素、蛍光性の高分子、金属錯体等の有機材料等を用いる。すなわち、電場が加えられることで発光する電気変換発光ポリマーを用いる。このような電気変換発光ポリマーとしては、例えば下記の化学式1に示す化学構造を構造単位とするフルオレン共重合体等が挙げられ、このフルオレン共重合体を1単位以上有するポリマーを用いる。化学式1に示すフルオレン共重合体においては、ベンゼン環上の炭素には例えば水素元素やアルキル基等が導入される。

[化1]

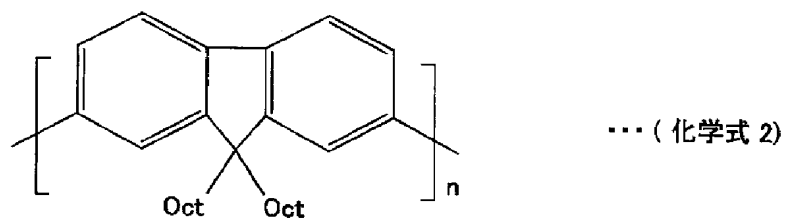


なお、化学式1において、nは1以上であり、R1及びR2は例えば水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、脂肪族ヘテロ基等のうちの何れか一種又は複数種が導入され、R3〜R8は例えば水素原子、アルキル基等が導入される。

具体的に、フルオレン共重合体としては、例えば下記の化学式2に示すポリ(9, 9-

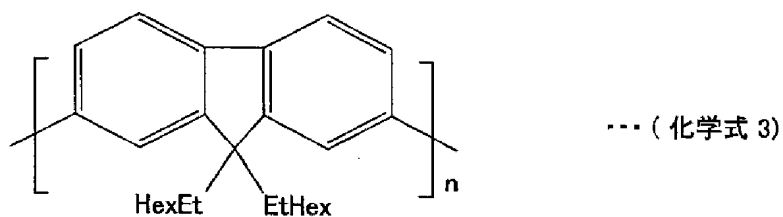
ジオクチル)フルオレン、下記の化学式3に示すポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレン、下記の化学式4に示す末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレン等が挙げられ、これらを単独若しくは混合して用いる。

[化2]

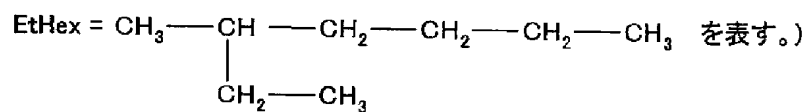


(但し、n は 1 以上である)

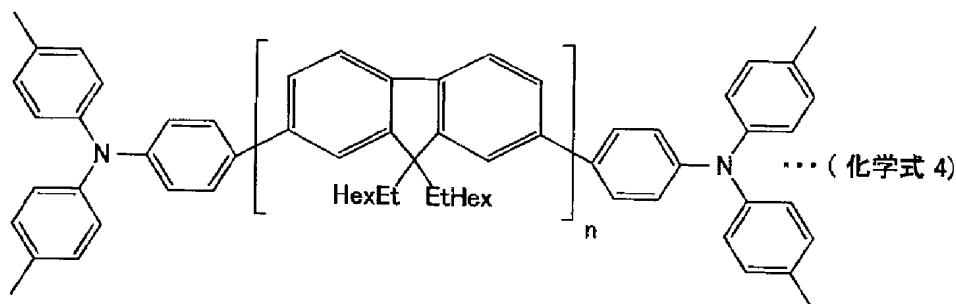
[化3]



(但し、n は 1 以上であり、



[化4]



(但し、 n は 1 以上であり、

EtHex = $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ を表す。)

なお、これらのフルオレン共重合体の他に、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体、ビス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体、トリ(ジベンゾイルメチル)フェナントロリンユーロピウム錯体、ジトルイルビニルビフェニル等の高分子材料や、既存の発光材料等も用いることができる。

そして、発光層12を構成する電気変換発光ポリマーにおいては、発光層12を形成するときのポリマーの合成に使用する材料や合成する工程を選択することで混入を少なく抑えることが可能な塩素の含有量より、ポリマー中で不具合を起こす例えばニッケル、ナトリウム、パラジウム等の金属元素等といった不純物の含有量の総和が少なくなるようにされている。すなわち、電気変換発光ポリマーにおいては、ポリマー中の塩素の含有量(CI)と、ポリマー中で不純物となる金属元素の総和(ΣM)とが、 $\Sigma M < CI$ といった関係式を満たすようにされている。

具体的に、電気変換発光ポリマーにおいては、ポリマーを合成するとき、合成に用いる材料に塩素が極力含有されないものを用い、合成工程において塩素が関与しない方法で合成を行うことで、ポリマー中に含有される塩素の量を極力少なくすることができる。そして、ポリマー中の含有量が微量にされた塩素よりポリマー中で不具合を起こす不純物の含有量をさらに少なくさせている。なお、以上のようにして塩素の含有量を少なく抑えて合成した電気変換発光ポリマーに塩素が混入する要因として

は、例えば大気中の塩化物、予め材料に不純物として含まれる塩化物等が考えられる。

このように、電気変換発光ポリマーにおいては、含有量が微量である塩素よりポリマー中で不具合を起こす不純物の含有量をさらに少なくしていることから、発光層12で起こる不具合を抑えることができる。

また、電気変換発光ポリマーにおいては、塩素も有機EL素子1の発光特性を劣化させる不純物であることから、ポリマー中の塩素の含有量が少ないほど発光層12で起こる発光特性の劣化を抑える効果を大きくすることができる。具体的には、電気変換発光ポリマーに含有される塩素の量は、200ppm未満であり、好ましくは100ppm未満であり、さらに好ましくは50ppm以下である。

電気変換発光ポリマー中の不純物を除去する方法としては、様々な方法が考えられるが、例えば合成した電気変換発光ポリマーを、一旦、有機溶剤に分散させ、さらにキレート剤を含む水溶液を加え、ポリマー中で不純物となるニッケル、ナトリウム、パラジウム等の金属元素等をキレート剤に担持させた後に、不純物を担持したキレート剤を含む水溶液を除去する方法がある。このようにして、ポリマー中の不純物の量を少なくできる。

ここで用いるキレート剤としては、例えばエチレンジアミン四酢酸(以下、EDTAと記す。)、EDTAの塩等が挙げられ、具体的にはEDTAの二ナトリウム塩(EDTA/2Na)や二アンモニウム塩(EDTA/2NH₄)等を用いる。

なお、ここでは、キレート剤を用いてポリマー中の不純物を除去する方法を例に挙げたが、例えば塩素の含有量を少なくさせるときと同様、合成に用いる材料や合成方法を選択することでもポリマー中の不純物の量を少なくさせることも可能である。

有機EL層4における電子輸送層13は、後述する第2の電極層5から注入された電子を発光層12まで輸送する。電子輸送層13には、例えばキノリン、ペリレン、ビススチリル、ピラジン、又はこれらの誘導体等が挙げられ、これらのうちの一種又は複数種を混合して用いる。

具体的には、例えば8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン

、又はこれらの誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

このような構成の有機EL層4は、各層11, 12, 13それぞれを例えば抵抗加熱法、電子ビーム法等の真空蒸着法や、スピコート、スプレーコート、フレキシ、グラビア、ロールコート、凹版オフセット等のコーティング法やインクジェット等の印刷法を用いて順次積層形成させることで得られる。また、有機EL層4は、その全体の膜厚が1000nm以下であり、好ましくは50～150nmである。

以上の説明では、発光層12が独立した構成の有機EL層4について説明したが、このような構成に限定されることはなく、例えばホール輸送層11と発光層12とを兼ねたホール輸送性発光層や、電子輸送層13と発光層12とを兼ねた電子輸送性発光層を用いることもできる。ホール輸送性発光層を用いた場合には、陽極からホール輸送性発光層に注入されたホールが電子輸送層によって閉じこめられるため、再結合効率が向上する。また、電子輸送性発光層を用いた場合には、陰極から電子輸送性発光層に注入された電子が電子輸送性発光層に閉じこめられるため、ホール輸送性発光層を用いた場合と同様に再結合効率が向上する。

陰極となる第2の電極層5には、有機EL層4に対して効率良く電子を注入するために、電極材料の真空準位からの仕事関数が小さい金属を用いる。具体的には、例えばアルミニウム、インジウム、マグネシウム、銀、カルシウム、バリウム、リチウム等の仕事関数が小さい金属等が挙げられ、これらのうち何れか一種又は複数種を合金化して用いる。また、これらの金属を他の金属との合金として安定性を高めて使用しても良い。

この第2の電極層5の形成方法としては、例えば抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、反応性蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、ラミネート法等を用いることができる。陰極の厚さは、10nm～1000nm程度が望ましい。

保護層6は、有機EL素子1の駆動の信頼性を確保、かつ有機EL素子1の劣化を防止するために有機EL素子1を封止し、各層3, 4, 5に対して酸素や水分を遮断する作用をするものである。保護層6には、例えばアルミニウム、金、クロム、ニオブ、タンタル、チタン、酸化シリコン、窒化シリコン等を挙げることができ、これらのうち何れか一種又は複数種を用いる。

以上のように構成された有機EL素子1では、有機EL層4の発光層12を形成するときに発光層12を構成する電気変換発光ポリマーへの含有量を少なく抑えた塩素の量より、発光層12で不具合を起こす虞のある金属元素、具体的にはニッケル、ナトリウム、パラジウムの含有量を少なくさせている。

これにより、有機EL素子1では、電気変換発光ポリマーに含有される発光層12で不具合を起こすニッケル、ナトリウム、パラジウムの量が大幅に少なくされていることから、発光層12に含有されたニッケル、ナトリウム、パラジウム等の金属元素が引き起こす発光効率の低下、素子寿命の悪化、発光色の変化といった不具合を抑制できる。

また、この有機EL素子1では、電気変換発光ポリマーを合成するときに合成に用いる材料や合成方法を選択することでポリマー中に含有される塩素も量も少なくできることから、発光層12で起こる不具合をさらに抑制できる。

なお、有機EL素子1においては、各層3, 5, 6, 11, 12, 13それぞれが、複数層からなる積層構造体とされても良い。また、以上で説明した有機EL素子1は、そのまま薄型ディスプレイ等の発光素子や表示素子として用いられることの他に、例えば液晶ディスプレイ等のバックライト、照明用光源、インジケータ等として用いることも可能である。

以下、本発明を適用した有機EL素子を実際に作成したサンプルについて説明する。

〈サンプル1〉

サンプル1では、先ず、発光層に含有される電気変換発光ポリマーとしてポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンを合成した。このポリマーを合成する際は、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(以下、Ni(COD)₂と記す。)を20g(72.8mmol)と、2, 2'-ビピリジンを11.4g(72.8mmol)と、N, N-ジメチルホルムアミドを60mlと、トルエンを160mlとを混合し、窒素雰囲気下で80℃に加熱した。そして、80℃に達してから5分後に、1, 5-シクロオクタジエンを5.6ml(45.6mmol)を加え、さらに25分後に2, 7-ジブromo-9, 9-ジオクチルフルオレンを17.3g(31.6mmol)含むトルエン溶液を加え、80℃に保持したままで攪拌した。このままの状態70時間経過した後、35%濃塩酸を20ml加えてクエンチ、すなわち合成反応を止める。このようにして

高粘性のポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンを合成した。

次に、以上のようにして得られたポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンに含まれる不純物を除去した。ポリマー中に含有される不純物を除去する際は、先ず、以上のようにして得られたポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンを80mlと、テトラヒドロフランを200mlと、トルエンを100mlと、1Nの酢酸水溶液を100mlとを混合し、激しく攪拌した後に、有機層と水層とに分離させて水層を除去した。次に、有機層に、キレート剤となるEDTAの二アンモニウム塩($\text{EDTA}/2\text{NH}_4$)の5wt%水溶液を150ml加え、激しく攪拌した後に、水層を除去した。次に、有機層に、イオン交換水を100ml加え、激しく攪拌した後に、水層を除去し、有機層をエバポレータで30mlになるまで濃縮した。次に、濃縮した有機層をアセトンとエタノールとを等容量混合した混合溶媒に投入し、ポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンを単離させた後に、濾過してポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンだけを濾し取り、減圧下で12時間乾燥させた。このようにして、ポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンに含有される不純物を除去した。

次に、以上のようにして得られたポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンを電気変換発光ポリマーとして発光層に含有させた有機EL素子を作成した。有機EL素子を作成する際は、先ず、陽極となるITO(インジウム-酸化錫:200nm厚、シート抵抗 $10\Omega/\text{s q}$ 以下、透過率80%以上)膜を有するガラス基板を超音波洗浄した後に、脱イオン水で濯ぎ、イソプロピルアルコール(以下、IPAと記す。)で超音波洗浄し、さらにIPAで煮沸洗浄した。

次に、このようにして脱脂処理が施されたガラス基板のITO膜にエキシマUV光を数分間照射する表面処理を施し、表面処理が施されたITO膜上に、ホール輸送層を形成した。このホール輸送層は、材料となるホール輸送ポリマーにBayer社製のBaytronP TP Al 4083を用い、このホール輸送ポリマーを含有するポリマー溶液をスピncerコーターにて乾燥後の厚みが30nmになるようにITO膜上に塗布し、減圧下、100°Cで1時間乾燥することでITO膜上に形成される。

次に、上述したポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンの1wt%トルエン溶液を調製し、このポリマー溶液をメッシュ径が $0.2\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレンのフィルタで濾過した後に、スピncerコーターにて乾燥後の厚みが70nmになるようにホール輸送ポリ

マー層上に塗布し、乾燥することでホール輸送ポリマー層上に発光層を形成した。

次に、発光層上に、カルシウムを厚さ20nm、アルミニウムを厚さ150nmになるように真空下(3×10^{-4} Pa以下)で蒸着して順次積層させた陰極となるカソード層を形成した。このようにして、発光層を構成する電気変換発光ポリマーとしてポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンを用いた有機EL素子を作製した。

〈サンプル2〉

サンプル2では、サンプル1と同様にして合成したポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンに含有される不純物を除去する際に、1N酢酸水溶液の代わりに1N塩酸水溶液を用いたこと以外は、上述したサンプル1と同様にしてポリマー中の不純物を除去する工程を行った。そして、このようにしてポリマー中の不純物を除去したポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル1と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル3〉

サンプル3では、サンプル1と同様にして合成したポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンに含有される不純物を除去する際に、キレート剤となるEDTA/2NH₄の5wt%水溶液の代わりにEDTAの二ナトリウム塩(EDTA/2Na)を用いたこと以外は、上述したサンプル1と同様にしてポリマー中の不純物を除去する工程を行った。そして、このようにしてポリマー中の不純物を除去したポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル1と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル4〉

サンプル4では、サンプル1と同様にして合成したポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンに含有される不純物を除去する際に、キレート剤にEDTAの四ナトリウム塩(EDTA/4Na)を用いたこと以外は、上述したサンプル2と同様にしてポリマー中の不純物を除去する工程を行った。そして、このようにしてポリマー中の不純物を除去したポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル1と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル5〉

サンプル5では、サンプル1と同様にして合成したポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレ

ンに含有される不純物を除去する際に、一番初めに、ポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンを80mlと、テトラヒドロフランを200mlと、トルエンを100mlとを混合した有機層中に塩化水素ガスを噴出させて有機層に塩素を溶かし込む工程を追加したこと以外は、上述したサンプル4と同様にしてポリマー中の不純物を除去する工程を行った。そして、このようにしてポリマー中の不純物を除去したポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル1と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル6〉

サンプル6では、サンプル1と同様にして合成したポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンに含有される不純物を除去する際に、1N酢酸水溶液の代わりに蒸留水を用い、キレート剤を使用しない、すなわちキレート剤による不純物の除去を行わなかったこと以外は、上述したサンプル1と同様にしてポリマー中の不純物を除去する工程を行った。そして、このようにしてポリマー中の不純物を除去したポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル1と同様にして有機EL素子を作製した。

次に、サンプル1ーサンプル6の発光層を構成するポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンに対して不純物、具体的にはナトリウム、ニッケル、塩素の定量分析を行った。また、各サンプルに対して最大電流効率を測定した。

なお、ナトリウム、ニッケルの定量分析は、誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES、Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)法若しくは誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS、Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy)で行った。また、塩素の定量分析は、イオンクロマトグラフ法で行った。

以下、表1に各サンプルにおける不純物含有量、最大電流効率を測定した結果を示す。

表1

	キレート剤	ポリマー中の不純物 (ppm)			最大電流効率 (cd/A)
		Na	Ni	Cl	
サンプル 1	EDTA/2NH ₄	1	1	20	0.77
サンプル 2	EDTA/2NH ₄	8	5	40	0.6
サンプル 3	EDTA/2Na	10	5	30	0.65
サンプル 4	EDTA/4Na	30	10	40	0.31
サンプル 5	EDTA/4Na	45	10	220	0.22
サンプル 6	-	35	40	60	0.33

なお、表1中、最大電流効率は、電流(A)当たりの輝度(cd)、すなわち有機EL素子に加わった電流が光に変換される効率であり、数値が大きいほど発光効率が高いことを示している。サンプル1ーサンプル6では、有機EL素子に電圧を6.5V印加したときの最大電流効率を測定した。

表1に示すように、塩素の含有量が40ppm以下であり、かつ塩素の含有量よりナトリウム及びニッケルの含有量の総和が少ないサンプル1ーサンプル3では、塩素の含有量がナトリウム及びニッケルの含有量の総和が塩素の含有量以上であるサンプル4及びサンプル6、塩素の含有量が220ppmと多いサンプル5に比べ、最大電流効率が大きくなっていることがわかる。

サンプル4及びサンプル6では、発光層を構成するポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレン中に含有されるナトリウム及びニッケルの総和が塩素の含有量以上であり、不純物となる金属が多いことから、発光効率が低下して最大電流効率が小さくなる。

サンプル5では、発光層を構成するポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレン中に含有される塩素の量が多すぎることから、塩素によって発光層が劣化して発光効率が低下する。また、サンプル5では、サンプル1ーサンプル3に比べ、不純物となる金属の含有量も多いことから、最大電流効率をさらに小さくなる。

特に、サンプル4及びサンプル5では、キレート剤としてEDTA/4Naを用いていることから、ポリマー中にNaの混入量が多くなり、Naによって発光効率が大幅に低下して最大電流効率が小さくなる。

これらのサンプルに対し、サンプル1ーサンプル3では、ポリ(9, 9-ジオクチル)フ

ルオレンを合成するときにポリマー中に含有される塩素の量を少なく抑え、少なく抑えられた塩素よりもさらに少ない量の不純物(ナトリウム、ニッケル)しか含有されていないことから、発光層に含まれる塩素や不純物の量が抑えられて発光効率を高くでき、最大電流効率が大きくなる。

以上のことから、有機EL素子を作製する際に、発光層を構成するポリ(9, 9-ジエチルフルオレン)中に含有される塩素の量を少なくし、微量にされた塩素の量よりもポリマー中に含有されるナトリウム及びニッケルの総和をさらに少なくすることは、最大電流効率に優れた有機EL素子を作製する上で大変重要であることがわかる。

次に、発光層に含有される電気変換発光ポリマーとしてポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを用いた有機EL素子を実際に作製したサンプル7〜サンプル12について説明する。

〈サンプル7〉

サンプル7では、発光層に含有される電気変換発光ポリマーとしてポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを合成した。このポリマーを合成する際は、Ni(COD)₂を20g(72.8mmol)と、2, 2'-ビピリジン₂を11.4g(72.8mmol)と、N, N-ジメチルホルムアミドを60mlと、トルエンを160mlとを混合し、窒素雰囲気下で80℃に加熱した。そして、80℃に達してから5分後に、1, 5-シクロオクタジエンを5.6ml(45.6mmol)を加え、さらに25分後に2, 7-ジブロモ-9, 9-ジエチルヘキシルフルオレンを17.3g(31.6mmol)含むトルエン溶液を加え、80℃に保持したままで攪拌した。このままの状態₇で70時間経過した後、35%濃塩酸を20ml加えてクエンチした。このようにして高粘性のポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを合成した。

そして、サンプル7においては、以上のように得られたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンについて上述したサンプル1と同様にしてポリマー中の不純物を除去した。そして、そして、このようにしてポリマー中の不純物を除去したポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル1と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル8〉

サンプル8では、電気変換発光ポリマーとしてポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオ

レンを用いたこと以外は、サンプル2と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル9〉

サンプル9では、電気変換発光ポリマーとしてポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル3と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル10〉

サンプル10では、電気変換発光ポリマーとしてポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル4と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル11〉

サンプル11では、電気変換発光ポリマーとしてポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル5と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル12〉

サンプル12では、電気変換発光ポリマーとしてポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル6と同様にして有機EL素子を作製した。

次に、サンプル7ーサンプル12の発光層を構成するポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンに対してナトリウム、ニッケル、塩素の定量分析を行った。また、各サンプルに対して最大電流効率を測定した。なお、ナトリウム、ニッケル、塩素の定量分析は、サンプル1ーサンプル6と同様の方法で行った。

以下、表2に各サンプルにおける不純物含有量、最大電流効率を測定した結果を示す。

なお、表2中、最大電流効率は、表1と同様に数値が大きいほど発光効率に優れていること示している。サンプル7ーサンプル12では、有機EL素子に電圧を6V印加したときの最大電流効率を測定した。

表2

	キレート剤	ポリマー中の不純物 (ppm)			最大電流効率 (cd/A)
		Na	Ni	Cl	
サンプル 7	EDTA/2NH ₄	1	1	10	0.25
サンプル 8	EDTA/2NH ₄	10	10	40	0.1
サンプル 9	EDTA/2Na	15	3	40	0.1
サンプル 10	EDTA/4Na	30	20	45	0.01
サンプル 11	EDTA/4Na	60	15	200	0.01
サンプル 12	-	25	50	65	0.01

表2に示すように、塩素の含有量が50ppm以下であり、かつ塩素の含有量よりナトリウム及びニッケルの含有量の総和が少ないサンプル7～サンプル9では、塩素の含有量がナトリウム及びニッケルの含有量の総和が塩素の含有量以上であるサンプル10及びサンプル12、塩素の含有量が200ppmと多いサンプル11に比べ、最大電流効率が大きくなっていることがわかる。

サンプル10及びサンプル12では、上述したサンプル4等と同様に、発光層を構成するポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレン中に含有される不純物となるナトリウム及びニッケルの量が多いことから、発光効率が低下して最大電流効率が小さくなる。

サンプル11では、上述したサンプル5と同様に、発光層を構成するポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレン中に含有される塩素の量が多すぎることから、発光効率が低下して最大電流効率が小さくなる。また、サンプル11では、サンプル7～サンプル9に比べ、不純物となる金属の含有量も多いことから、最大電流効率をさらに小さくなる。

特に、サンプル10及びサンプル11では、キレート剤としてEDTA/4Naを用いていることから、ポリマー中にNaの混入量が多くなり、Naによって発光効率が大幅に低下して最大電流効率が小さくなる。

これらのサンプルに対し、サンプル7～サンプル9では、上述したサンプル1～サンプル3と同様に、ポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレン中に含有される塩素や金属元素等の不純物の量が少ないことから、発光効率が高くなって最大電流効率を大きくできる。

なお、ポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを発光層に使用したサンプル7-12では、ポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンを発光層に使用したサンプル1-サンプル6に比べ、最大電流効率が全体的に小さくなっている。これは、輝度(cd)には視感度の値も含まれており、発光層が発光する光の色も併せて考える必要がある。すなわち、発光層を構成するポリマーの種類によって最大電流効率に差が生じるのは、発光色の違いによる影響が大きいと考えられる。具体的に、ポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンを発光層に使用したサンプル1-サンプル6は、緑色の光を発光し、ポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを発光層に使用したサンプル7-12は、水色の光を発光する。

以上のことから、有機EL素子を作製する際に、発光層を構成するポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレン中に含有される塩素の量を少なくし、微量にされた塩素の量よりもポリマー中に含有されるナトリウム及びニッケルの総和をさらに少なくすることは、最大電流効率に優れた有機EL素子を作製する上で大変重要であることがわかる。

次に、発光層に含有される電気変換発光ポリマーとして末端をジ(p-トリル)-4-ブロモフェニルアミンでエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを用いた有機EL素子を実際に作製したサンプル13-サンプル18について説明する。

〈サンプル13〉

サンプル13では、発光層に含有される電気変換発光ポリマーとして末端をジ(p-トリル)-4-ブロモフェニルアミンでエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを合成した。このポリマーを合成する際は、Ni(COD)₂を20g(72.8mmol)と、2, 2'-ビピリジンを11.4g(72.8mmol)と、N, N-ジメチルホルムアミドを60mlと、トルエンを160mlとを混合し、窒素雰囲気下で80℃に加熱した。そして、80℃に達してから5分後に、1, 5-シクロオクタジエンを5.6ml(45.6mmol)を加え、さらに25分後に2, 7-ジブロモ-9, 9-ジエチルヘキシルフルオレンを16.6g(30.3mmol)と、ジ(p-トリル)-4-ブロモフェニルアミンを448mg(1.28mmol)と含むトルエン溶液を加え、80℃に保持したままで攪拌した。このままの状態70時間経過した後

に、35%濃塩酸を20ml加えてクエンチした。このようにして高粘性の末端をジ(p-トリル)-4-ブロモフェニルアミンでエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを合成した。

そして、サンプル13においては、以上のように得られた末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンについて上述したサンプル1と同様にしてポリマー中の不純物を除去した。そして、このようにしてポリマー中の不純物を除去した末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル1と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル14〉

サンプル14では、電気変換発光ポリマーとして末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル2と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル15〉

サンプル15では、電気変換発光ポリマーとして末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル3と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル16〉

サンプル16では、電気変換発光ポリマーとして末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル4と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル17〉

サンプル17では、電気変換発光ポリマーとして末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル5と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル18〉

サンプル18では、電気変換発光ポリマーとして末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル6と同様にして有機EL素子を作製した。

次に、サンプル13ーサンプル15の発光層を構成する末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンに対してナトリウム、ニッケル、塩素の定量分析を行った。また、各サンプル対して最大電流効率及び輝度が80%に減衰するまでの時間を測定した。なお、ナトリウム、ニッケル、塩素の定量分析は、サンプル1ーサンプル6と同様の方法で行った。

以下、表3に各サンプルにおける不純物含有量、最大電流効率、輝度が80%に減衰するまでの時間を測定した結果を示す。

表3

	キレート剤	ポリマー中の不純物 (ppm)			最大 電流効率 (cd/A)	輝度 減衰時間 (時間)
		Na	Ni	Cl		
サンプル 1 3	EDTA/2NH ₄	1	1	10	0.96	12
サンプル 1 4	EDTA/2NH ₄	10	10	45	0.65	1
サンプル 1 5	EDTA/2Na	20	5	40	0.55	2
サンプル 1 6	EDTA/4Na	30	10	40	0.22	0.5
サンプル 1 7	EDTA/4Na	60	20	285	0.09	0.5)
サンプル 1 8	-	30	60	70	0.10	0.5)

なお、表3中、最大電流効率は、表1と同様、数値が大きいほど発光効率に優れていること示している。サンプル13ーサンプル18では、有機EL素子に電圧を5.5V印加したときの最大電流効率を測定した。また、輝度減衰時間は、初期輝度が100cd/m²となるように各サンプルに流れる電流を調整した状態で発光層を連続して発光させ、輝度が80cd/m²になるまでの時間を測定した。すなわち、輝度が80cd/m²になるまでの時間が短いサンプルほど、発光層の劣化が速く、有機EL素子の寿命が短いことを示している。

表3に示すように、塩素の含有量が50ppm以下であり、かつ塩素の含有量よりナトリウム及びニッケルの含有量の総和が少ないサンプル13ーサンプル15では、塩素の含有量がナトリウム及びニッケルの含有量の総和が塩素の含有量以上であるサンプル16及びサンプル18、塩素の含有量が285ppmと多いサンプル17に比べ、最大電流効率が大きくなり、輝度減衰時間が長くなっていることがわかる。

サンプル16及びサンプル18では、上述したサンプル4等と同様に、発光層を構成する末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレン中に含有される不純物となるナトリウム及びニッケルの量が多く、発光効率の低下やポリマーの劣化が起こることから、最大電流効率が小さくなり、輝度減衰時間が短くなる。

サンプル17では、上述したサンプル5と同様に、末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレン中に含有される塩素の量が多すぎて発光効率の低下やポリマーの劣化が起こることから、最大電流効率が小さくなり、輝度減衰時間が短くなる。また、サンプル17では、サンプル13ーサンプル15に比べ、不純物となる金属の含有量も多いことから、さらに発光特性が悪くなる。

特に、サンプル16及びサンプル17では、キレート剤としてEDTA/4Naを用いていることから、ポリマー中にNaの混入量が多くなり、Naによって発光特性が劣化する。

これらのサンプルに対し、サンプル13ーサンプル15では、上述したサンプル1ーサンプル3と同様に、末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレン中に含有される塩素や金属元素等の不純物の量が少ないことから、発光効率の低下やポリマーの劣化が抑えられ、最大電流効率が大きくなり、かつ輝度減衰時間が長くなる。

なお、末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを発光層に使用したサンプル7ー12では、ポリ(9, 9-ジオクチル)フルオレンを発光層に使用したサンプル1ーサンプル6とは異なる色の光を発光することから、視感度が影響して最大電流効率が全体的に大きくなっている。具体的に、末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを発光層に使用したサンプル13ー18は、青色の光を発光する。

以上のことから、有機EL素子を作製する際に、発光層を構成する末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレン中に含有される塩素の量を少なくし、かつ微量にされた塩素の量よりもポリマー中に含有されるナトリウム及びニッケルの総和をさらに少なくすることは、最大電流効率が大きく、輝度減衰時間が長い優れた有機EL素子を作製する上で大変重要であることがわかる。

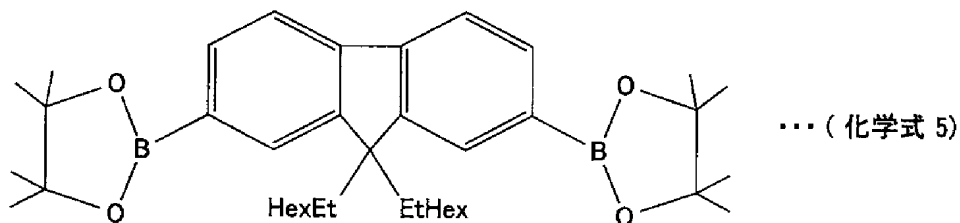
次に、パラジウム触媒を用いて合成した末端をジ(p-トリル)-4-ブロモフェニルアミンでエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを、電気変換発光ポリマーとして用いた有機EL素子を実際に作製したサンプル19-サンプル24について説明する。

〈サンプル19〉

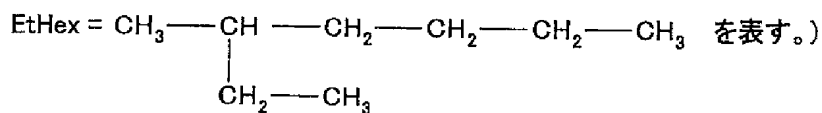
サンプル19では、発光層に含有される電気変換発光ポリマーとして末端をジ(p-トリル)-4-ブロモフェニルアミンでエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを合成した。このポリマーを合成する際は、パラジウム触媒としてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム($\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$)を150mg(0.130mmol)と、炭酸カリウムを10.1g(73.0mmol)と、テトラヒドロフラン(THF)を80mlと、蒸留水を40mlと、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジエチルヘキシルフルオレンを13.3g(15.2mmol)と、ジ(p-トリル)-4-ブロモフェニルアミンを448mg(1.28mmol)と、化学式5に示す2位及び7位にホウ素を有する化合物を9.77g(15.2mmol)加え、60℃に保持したまま

で攪拌した。攪拌した状態で60時間経過した後に、35%濃塩酸を20ml加えてクエンチした。このようにして高粘性の末端をジ(p-トリル)-4-ブロモフェニルアミンでエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを合成した。

[化5]



(但し、



そして、サンプル19においては、以上のようにパラジウム触媒を用いて得られた末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンについて上述したサンプル1と同様にしてポリマー中の不純物を除去した。そして、このようにしてポリマー中の不純物を除去した末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを用いたこと以外は、サンプル1と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル20〉

サンプル20では、電気変換発光ポリマーとして、パラジウム触媒を用いて合成した末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを使用したこと以外は、サンプル2と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル21〉

サンプル21では、電気変換発光ポリマーとしてパラジウム触媒を用いて合成した末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを使用したこと以外は、サンプル3と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル22〉

サンプル22では、電気変換発光ポリマーとしてパラジウム触媒を用いて合成した末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを使用したこと以外

は、サンプル4と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル23〉

サンプル23では、電気変換発光ポリマーとしてパラジウム触媒を用いて合成した末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを使用したこと以外は、サンプル5と同様にして有機EL素子を作製した。

〈サンプル24〉

サンプル24では、電気変換発光ポリマーとしてパラジウム触媒を用いて合成した末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを使用したこと以外は、サンプル6と同様にして有機EL素子を作製した。

以下、表4に各サンプルにおける不純物含有量、最大電流効率を測定した結果を示す。

表4

	キレート剤	ポリマー中の不純物 (ppm)			最大電流効率 (cd/A)
		Na	Ni	Cl	
サンプル19	EDTA/2NH ₄	1	1	20	0.88
サンプル20	EDTA/2NH ₄	10	10	40	0.59
サンプル21	EDTA/2Na	20	10	45	0.61
サンプル22	EDTA/4Na	30	15	40	0.38
サンプル23	EDTA/4Na	50	30	260	0.12
サンプル24	-	30	50	70	0.24

れていること示している。サンプル19～サンプル24では、有機EL素子に電圧を5.5V印加したときの最大電流効率を測定した。

表4に示すように、塩素の含有量が50ppm以下であり、かつ塩素の含有量よりナトリウム及びパラジウムの含有量の総和が少ないサンプル19～サンプル21では、塩素の含有量がナトリウム及びパラジウムの含有量の総和が塩素の含有量以上であるサンプル22及びサンプル24、塩素の含有量が265ppmと多いサンプル23に比べ、最大電流効率が大きくなっていることがわかる。

サンプル22及びサンプル24では、上述したサンプル4等と同様に、発光層を構成

する末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレン中に含有される不純物となるナトリウム及びパラジウムの量が多く、発光効率の低下やポリマーの劣化が起こることから、最大電流効率が小さくなる。

サンプル23では、上述したサンプル5と同様に、末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレン中に含有される塩素の量が多すぎて発光効率の低下やポリマーの劣化が起こることから、最大電流効率が小さくなる。また、サンプル23では、サンプル19-サンプル22に比べ、不純物となる金属の含有量も多いことから、さらに発光特性が悪くなる。

特に、サンプル22及びサンプル23では、キレート剤としてEDTA/4Naを用いていることから、ポリマー中にNaの混入量が多くなり、Naによって発光特性が劣化する。

これらのサンプルに対し、サンプル19-サンプル21では、上述したサンプル1-サンプル3と同様に、末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレン中に含有される塩素や金属元素等の不純物の量が少ないことから、発光効率の低下やポリマーの劣化が抑えられ、最大電流効率が大きくなる。

なお、末端をエンドキャップしたパラジウムにより調製したポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレンを発光層に使用したサンプル19-24は、青色の光を発光する。

以上のことから、有機EL素子を作製する際に、発光層を構成する末端をエンドキャップしたポリ(9, 9-ジエチルヘキシル)フルオレン中に含有される塩素の量を少なくし、かつ微量にされた塩素の量よりもポリマー中に含有されるナトリウム及びパラジウムの総和をさらに少なくすることは、最大電流効率に優れた有機EL素子を作製する上で大変重要であることがわかる。

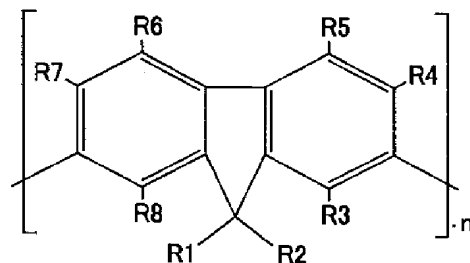
なお、本発明は、図面を参照して説明した上述の実施例に限定されるものではなく、添付の請求の範囲及びその主旨を逸脱することなく、様々な変更、置換又はその同等のものを行うことができることは当業者にとって明らかである。

請求の範囲

- [1] 1. 電場が加えられることで発光する電気変換発光ポリマーにおいて、
 当該ポリマー中に含有される塩素 (Cl) 及び金属元素の総和 (ΣM) が下記式1の
 関係を満たしていることを特徴とする電気変換発光ポリマー。

$$\Sigma M < Cl \cdots (1)$$

 (但し、 ΣM は、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、アニオン性を示さない第
 3周期元素、アニオン性を示さない第4周期元素、アニオン性を示さない第5周期元
 素のうちの何れか一種又は複数種からなる金属元素の総和である。)
- [2] 2. 上記塩素の含有量が50ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載
 の電気変換発光ポリマー。
- [3] 3. 上記金属元素が、ナトリウム、ニッケル、パラジウムであることを特徴とする請求の
 範囲第1項記載の電気変換発光ポリマー。
- [4] 4. 化1に示す化学構造を構造単位とするフルオレン共重合体を、1単位以上含有し
 ていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電気変換発光ポリマー。
 [化1]



(但し、式中 n は 1 以上であり $R1$ 及び $R2$ は
 水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、
 ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、脂肪族ヘテロ環基
 のうち何れか一種又は複数種が導入され、
 $R3 \sim R8$ は水素原子又はアルキル基が導入される。)

- [5] 5. 基板上に、第1の電極層と、電場が加えられることで発光する電気変換発光ポリマ
 ーを有する発光層と、第2の電極層とをこの順で備える有機エレクトロルミネッセンス

素子において、

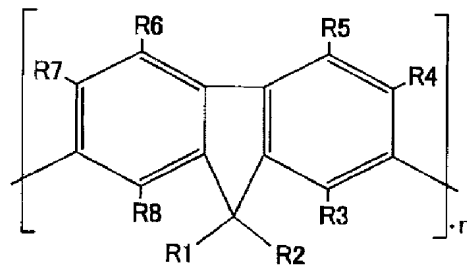
上記発光層は、上記電気変換発光ポリマーに含有される塩素(Cl)及び金属元素の総和(ΣM)が下記式2の関係を満たしていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$\Sigma M < Cl \cdots (2)$$

(但し、 ΣM は、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、アニオン性を示さない第3周期元素、アニオン性を示さない第4周期元素、アニオン性を示さない第5周期元素のうちの何れか一種又は複数種からなる金属元素の総和である。)

- [6] 6. 上記塩素の含有量が50ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第5項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [7] 7. 上記発光層に含有される金属元素が、ナトリウム、ニッケル、パラジウムであることを特徴とする請求の範囲第5項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [8] 8. 上記発光層の電気変換発光ポリマーは、化2に示す化学構造を構造単位とするフルオレン共重合体を、1単位以上含有していることを特徴とする請求の範囲第5項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化2]



(但し、式中 n は 1 以上であり $R1$ 及び $R2$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、脂肪族ヘテロ環基のうち何れか一種又は複数種が導入され、 $R3 \sim R8$ は水素原子又はアルキル基が導入される。)

[図1]

1

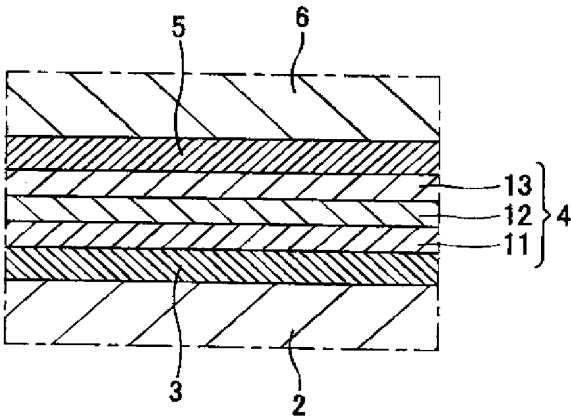


FIG.1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G61/02, 85/00, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G61/02, 85/00, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-2755 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), Claims; Par. Nos. [0159], [0162] & WO 2003/084973 A1 & JP 2004-2344 A	4, 8
P, X	WO 2004/108800 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 December, 2004 (16.12.04), Claims; page 8, lines 15 to 18 (Family: none)	4, 8
P, X	WO 2004/113420 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 December, 2004 (29.12.04), Claims; page 10, lines 1 to 3 (Family: none)	4, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 May, 2005 (10.05.05)Date of mailing of the international search report
07 June, 2005 (07.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002082

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-160491 A (Eastman Kodak Co.), 12 June, 2001 (12.06.01), Claims; Par. No. [0032] & EP 1088875 A2 & US 6268072 B1	4, 8
A	JP 2002-539286 A (Celanese Ventures GmbH), 19 November, 2002 (19.11.02), Claims & US 6605693 B1 & WO 2000/53655 A1 & EP 1161478 A1	4, 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002082

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1-3, 5-7
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Since they relate to various electroluminescent polymers or EL devices including those which do not involve chlorine or metal elements in their production and thus cover a wide technique whose scope is illogically unclear, no meaningful international search can be carried out.
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G61/02, 85/00, C09K11/06, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G61/02, 85/00, C09K11/06, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2004-2755 A (住友化学工業株式会社) 2004.01.08, 特許請求の範囲, 【0159】, 【0162】 & WO 2003/084973 A1 & J P 2004-2344 A	4, 8
P, X	WO 2004/108800 A1 (日立化成工業株式会社) 2004.12.16, 請求の範囲, 第8頁第15行-第18行 (ファミリーなし)	4, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.05.2005

国際調査報告の発送日

07.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4 J

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	WO 2004/113420 A1 (日立化成工業株式会社) 2004.12.29, 請求の範囲, 第10頁第1行-第3行 (ファミリーなし)	4, 8
A	JP 2001-160491 A (イーストマン コダック カンパニー) 2001.06.12, 特許請求の範囲, 【0032】 &EP 1088875 A2 &US 6268072 B1	4, 8
A	JP 2002-539286 A (セラニーズ・ヴェンチャーズ・ゲーエムベーハー) 2002.11.19, 請求の範囲 &US 6605693 B1 &WO 2000/53655 A1 &EP 1161478 A1	4, 8

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☒ 請求の範囲 1-3, 5-7 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
製造に塩素ないし金属元素が関与しないものを含む多種多岐に亘る電気変換発光ポリマーないしEL素子に係るものであり、不合理に外縁が不明な広範な技術であるから、有意な国際調査を行うことができない。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。